

二硫化钼表面功能化及其在酚醛树脂中的应用

孔祥坤, 王璐, 周凯, 张明明, 周春华

(济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022)

摘要: 为拓宽纳米二硫化钼(MoS_2)的应用领域,使用硅烷偶联剂 KH550 对 MoS_2 粉体进行表面功能化处理,以改善二硫化钼粉体与高分子聚合物基体间的相容性,并对表面功能化前、后的 MoS_2 粉体进行红外光谱及扫描电镜结构表征;功能化 MoS_2 粉体应用于酚醛树脂的合成并进行发泡实验,测试泡沫试样力学拉伸断口性能。结果表明:二硫化钼粉体表面被有机物成功包覆,功能化的 MoS_2 粉体疏水亲油性提高,在酚醛泡沫材料中分散均匀,并使其综合性能显著提升。

关键词: 二硫化钼; 硅烷偶联剂; 表面功能化; 酚醛树脂

中图分类号: O632.7+2

文献标志码: A

Surface functionalization of molybdenum disulfide and its application in phenolic resin

KONG Xiangkun, WANG Lu, ZHOU Kai, ZHANG Mingming, ZHOU Chunhua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: In order to broaden the application field of nano-molybdenum disulfide (MoS_2), the surface functionalization of MoS_2 powder was carried out using silane coupling agent KH550 to improve the compatibility between molybdenum disulfide powder and polymer matrix. The structure of MoS_2 powder before and after surface functionalization was characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The surface functionalized MoS_2 powder was applied to the synthesis of phenolic resin and the foaming experiment. The results show that the surface of MoS_2 powder is successfully coated with organic matter, and the surface functionalized MoS_2 powder is improved in hydrophobic and lipophilic properties. The surface functionalized MoS_2 is uniformly dispersed in the phenolic foam material, and the comprehensive performance of the phenolic foam is significantly improved.

Keywords: molybdenum disulfide; silane coupling agent; surface functionalization; phenolic resin

近些年来,二维纳米材料因具有较大的量子效应而引起了研究者的关注,原因是它们具有其他材料所不具备的优异性能^[1]。二硫化钼(MoS_2)是其中一种具有代表性的二维材料,与石墨烯具有类似的结构和性能,因其独特的层状结构而成为研究的热点^[2-3]。 MoS_2 既可以用来制造润滑材料、光电材料,又可以应用在特殊的工程材料上^[4-5]。

酚醛树脂是一种典型的热固性树脂,将其与其他各种助剂搅拌均匀、发泡之后制成的材料即酚醛泡沫^[6-7]。泡沫的制备流程简易,合成原料易得,成本低廉,获得的产品性价比高,而且在一个比较宽的温度范围之内酚醛泡沫的热稳定性良好,表现出优异的耐火性能。酚醛泡沫极佳的耐热性、高度的阻燃性以及优良的保温效果,使其在工程保温方面大

收稿日期: 2019-01-29, 修回日期: 2019-03-01。

基金项目: 山东省自然科学基金项目, 编号: SZR1226。

第一作者简介: 孔祥坤(1992—),男,硕士研究生,研究方向为酚醛树脂的制备与改性。E-mail: kongxiangkun343@163.com。

通信作者简介: 周春华(1964—),女,博士,教授,硕士生导师,研究方向为功能高分子材料。E-mail: chm_zhouch@ujn.edu.cn。

放光彩^[8-9]。酚醛泡沫固化时,因为水分的不断挥发而有小泡孔形成,使得酚醛泡沫的韧性、抗冲击强度和压缩强度进一步劣化,而且酚醛泡沫基体较脆,极易掉渣^[9-10]。研究表明,MoS₂可以为填料应用在高分子材料中可以改善聚合物自身存在的一些缺点,但是MoS₂本身与聚合物基质的相容性不好,在树脂体系中分散稳定性很差,有效填充率不高,使得复合材料性能无法得到有效改善^[11]。

如何改善纳米二硫化钼在溶剂中的分散性及其稳定性,成为科研人员亟待解决的一个重要课题。一个比较简单有效的解决办法就是在纳米MoS₂片层表面修饰上一定的官能团,提高它在一般溶剂中的溶解度和稳定性,以提高其与树脂之间相容性,显著减少粉体团聚,提高分散性,而且基于纳米MoS₂片层表面官能团和聚合物基底间一定的物理化学作用还提高了其在聚合物材料的分散稳定性及填充量。

前人研究大多利用脂肪酸、表面活性剂等对涂料颜料、填料进行有机表面改性,但是实际应用效果不是很明显^[11-13]。硅烷偶联剂已经被用来对多种纳米粉体、填料等进行表面改性,其与树脂因亲和性强而结合力较大,已经获得分散均匀且稳定的纳米颗粒^[14]。选择硅烷偶联剂对无机填料进行表面功能化处理时,必须考虑到无机填料的应用对象和目的,考虑到本文要改性二硫化钼加入酚醛树脂的实际情况,使用3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)进行改性,并对表面功能化后粉体的进行结构表征和性能测试^[15]。

1 实验

1.1 材料试剂与仪器设备

MoS₂(河南宏佳化工有限公司);硅烷偶联剂KH550(结构见图1,河北德邦化工新材料有限公司);无水乙醇(莱阳市德康化工有限公司)。

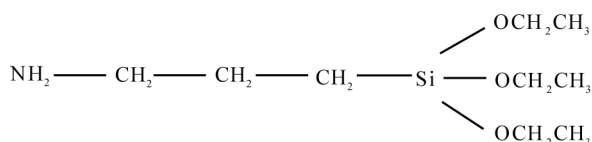


图1 硅烷偶联剂 KH550 结构式

Fig. 1 Structural formula of silane coupling agent KH550

THS-15 型电热恒温水浴锅(宁波天恒仪器厂);DZF-6020 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司);JJ-1 型电动搅拌机(金坛市江南仪器厂);JY2002 型电子天平(上海衡平仪表厂);FTS165 型傅里叶红外光谱仪(美国 PE 公司);QUANTA FEG-250 扫描电子显微镜。

1.2 MoS₂ 表面功能化的制备过程

首先研磨 MoS₂。取适量的 MoS₂ 与体积分数为 95% 的乙醇水溶液加入到四口烧瓶中,混合均匀并不断搅拌,用超声波振荡 120 min,随后取质量分数为 1% 的偶联剂 KH550,加入少量蒸馏水,超声振荡持续 1 h,随后将四口瓶放在 75 °C 水浴中恒温 6 h,将其拿出,接下来对其进行抽滤、洗涤,并将滤饼分别用无水乙醇和去离子水各洗数次,然后在 80 °C 的条件下干燥,最后粉碎研磨,置于干燥箱中备用。

1.3 酚醛树脂的合成及酚醛泡沫的制备

向四口瓶中分别加入苯酚、催化剂和 KH550 表面功能化后的 MoS₂,在 60 °C 水浴中反应,搅拌均匀后再滴加甲醛溶液,在 1 h 内全部滴加,然后升高温

度到 80 ~ 85 °C,反应 2 ~ 3 h,确保获得的树脂的黏度为 2 000 ~ 8 000 mPa·s。当树脂的黏度达到要求时,调节 pH 值至 6 ~ 7 左右,降温收料,即可获得所需酚醛树脂。

取适量已制备好的酚醛树脂于搅拌容器中,依次加入表面活性剂,发泡剂和固化剂,迅速搅拌后将其倒入提前准备好的模具中,随后将模具放到 70 °C 干燥箱里发泡,时刻注意泡沫的发泡情况。待泡沫达到所要求,将其从模具中取出,冷却完毕后即可得到酚醛泡沫保温板。

1.4 表征及性能测试

1.4.1 沉降性能及分散性能测试

取适量表面功能化前后的 MoS₂ 粉体,分别加入装有溶剂(去离子水、无水乙醇)的三口瓶中,机械搅拌 30 min,然后倒入烧杯中静置 2 ~ 3 h 再观察表面功能化前后 MoS₂ 的沉降性能与分散性能。

1.4.2 浊度测试

取适量表面功能化前后的 MoS₂ 粉体,分别放入含有液体石蜡的三口瓶中,机械搅拌 30 min 左右

使之完全分散,然后再倒入离心管中离心分离,待液体静置分开后倒出上层液体于浊度杯中,用浊度计测量出其浊度。

1.4.3 红外光谱测定

实验采用红外光谱仪对表面功能化的 MoS_2 进行表征,与溴化钾混合压片测试。

1.4.4 扫描电镜分析

分别将 KH550 表面功能化前后的 MoS_2 粉体粘附于导电胶上即为待测试样;分别取普通酚醛泡沫和以表面功能化后 MoS_2 为填料的酚醛泡沫,将它们的断裂面粘附于导电胶上即为待测试样。然后使用扫描电镜进行显微形貌的观察。

2 结果与分析

2.1 MoS_2 表面功能化前后的沉降性能及分散性能

表1所示为 MoS_2 粉体沉降性能及分散性能。

表1 MoS_2 粉体沉降性能及分散性能

Tab.1 Settlement properties and dispersion properties of molybdenum disulfide powder

溶剂	沉降效果		分散稳定效果	
	表面功能化前	表面功能化后	表面功能化前	表面功能化后
蒸馏水	部分沉降	完全沉降	分散明显	团聚
甲苯	完全沉降	部分沉降	团聚	分散明显

由表可知,表面功能化前的 MoS_2 粉体可以在蒸馏水中分散开而且沉降不完全,而表面功能化后的 MoS_2 在水中明显团聚在一起且沉降严重,说明在表面功能化后, MoS_2 的疏水性明显提高。

表面功能化前的 MoS_2 粉体在油相中不能稳定存在,很短的时间就会从油相液体中沉降下来且很快团聚在一起。如果将普通 MoS_2 用来合成酚醛树脂,在树脂合成过程中会轻易团聚在一起,使得 MoS_2 粉末在合成的酚醛树脂中分布不均匀,最终影响酚醛泡沫的性能。表面功能化后的 MoS_2 在油相液体中则能很好地分散而且不容易团聚,虽然仍会随时间变化而逐渐沉降下来,但沉降速度明显低于表面功能化前,而且整个体系长时间可以稳定存在,说明 KH550 在 MoS_2 粉体表面成功进行功能化,使 MoS_2 的亲油性得到有效改善。

2.2 表面功能化 MoS_2 悬浮液的浊度

浊度是用来表征粉体在溶剂中沉降性与分散稳

定性的一个指标,使用浊度计测出表面功能化前、后的 MoS_2 悬浮液的浊度,表征其亲油性大小。

表面功能化前、后 MoS_2 在油相液体中的浊度分别为 235、312 NTU。

表面功能化后的 MoS_2 粉体的浊度明显提高,说明表面功能化后 MoS_2 粉体亲油性明显提高,能更良好地分散在油相液体中,而且在体系中能长时间保持稳定。

2.3 MoS_2 表面功能化的机理

图2为 MoS_2 的表面功能化过程,纳米 MoS_2 的层状结构在经过超声波的振荡分离后,会脱离分散开。

加入硅烷偶联剂 KH550 和去离子水后, KH550 会先发生水解,然后会与分散开的 MoS_2 表面吸附羟基发生反应,粉体粒子表面被包覆。在高温加热的情况下,包覆在纳米 MoS_2 表面的 KH550 之间会发生脱水缩合,然后连接在一起。随着 MoS_2 表面被包覆增多,最终 KH550 会将纳米 MoS_2 表面整体包覆。这样经过硅烷偶联剂 KH550 的表面功能化后,纳米 MoS_2 粒子在聚合物基体中的分散性及亲和性得到了明显的提高。

2.4 红外谱图分析

图3为 MoS_2 表面功能化前后的红外光谱图,其中谱线 a 为普通的 MoS_2 。从图中可看出,谱线 a 高频区的 $3\,433\text{ cm}^{-1}$ 处左右较宽的振动谱带和低频区的 $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 处振动谱带分别属于 MoS_2 表面吸附水的伸缩和弯曲振动(出现的 O—H 吸收峰是由于分子层之间的吸附水的伸缩和弯曲振动),由于 $\text{S}=\text{O}$ 官能团不对称和对称伸缩振动在 $1\,120$ 、 $1\,290\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰,在 956 、 524 cm^{-1} 处出现的吸收峰来自 $\text{Mo}-\text{O}$ 和 $\text{Mo}-\text{S}$ 官能团的伸缩振动。

谱线 b 为表面功能化后 MoS_2 红外谱图 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 左右为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动峰,这是烷氧基水解缩合形成的。曲线 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 处是 $-\text{NH}_2$ 红外吸收峰,对应硅烷偶联剂 KH550 的特征基团,说明硅烷偶联剂与 MoS_2 发生了化学反应, KH550 成功吸附在 MoS_2 的表面。

综上所述,利用硅烷偶联剂 KH550 对 MoS_2 进行表面功能化处理,可以提高 MoS_2 的分散性。

2.5 形貌分析

图4为表面功能化前后的 MoS_2 SEM 图和酚醛泡沫 SEM 图像。从图 4a 中可以看出,普通 MoS_2 表面呈现出更多不规则的边角结构,而且彼此之间接触

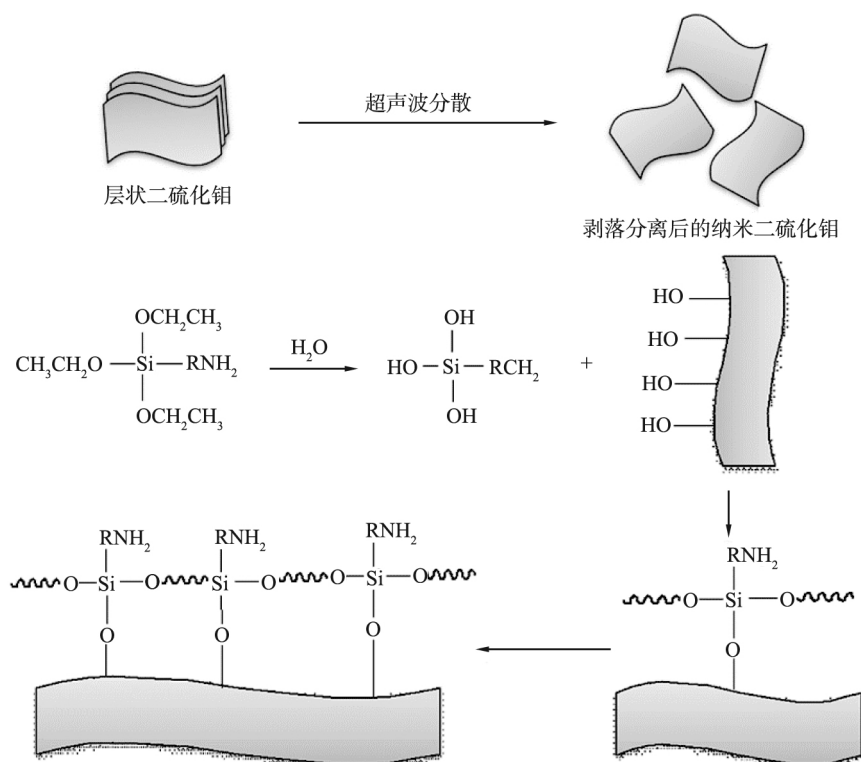
图2 MoS₂ 表面功能化的机理图

Fig. 2 Mechanism diagram of surface functionalization of molybdenum disulfide

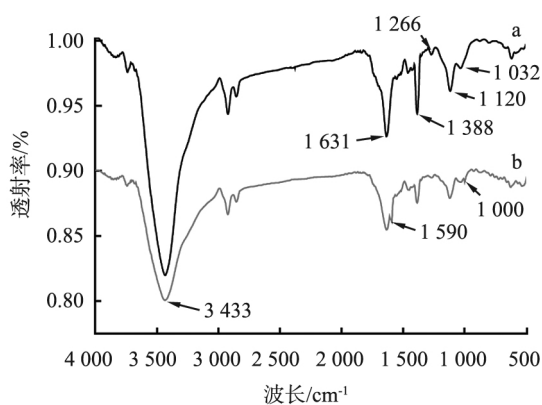
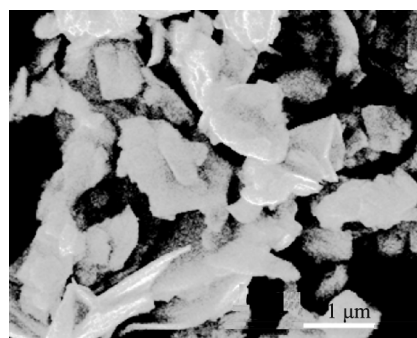
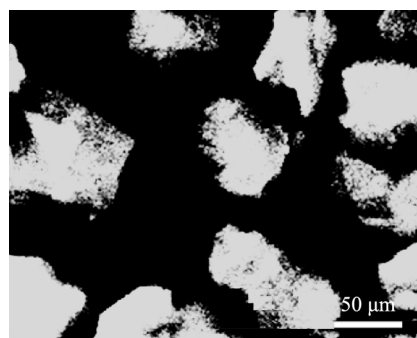
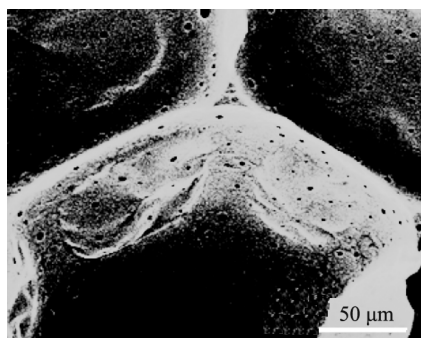
图3 MoS₂ 表面功能化前后的红外谱图

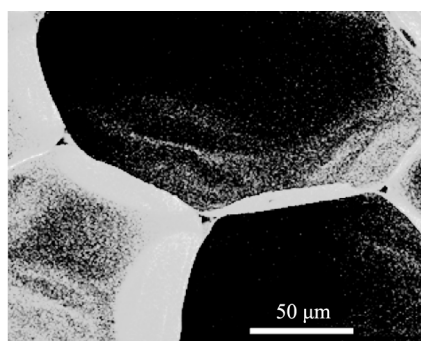
Fig. 3 Infrared spectrum of molybdenum disulfide before and after surface functionalization

a MoS₂ 功能化前b MoS₂ 功能化后

比较紧密,容易聚集在一起,分散性很差。由图4b可以看出,经由KH550表面功能化后的MoS₂表面变得光滑细腻,边角减少使得光滑程度明显提高,颗粒间的附着力明显减弱,无机粉末颗粒之间的分散性变得非常好,并且粉末颗粒之间的聚集现象显著减弱,进一步说明硅烷偶联剂KH550成功对MoS₂表面功能化。



c 普通酚醛泡沫

d MoS₂ 功能化后泡沫图4 表面功能化前后的 MoS₂ SEM 图和
酚醛泡沫 SEM 图像Fig.4 SEM images of molybdenum disulfide
before and after surface functionalization and
SEM images of phenolic foam

从图 4c 中可以看出,普通酚醛泡沫的泡沫壁上有许多大小不一的泡孔,出现这种现象的原因可能是在酚醛树脂固化过程中温度升高时,反应过程中产生的水分,无法及时挥发出来形成了气泡,最后破裂成孔,这会对泡沫的综合性能产生一定的负面影响。由图 4d 中可以看出,酚醛泡沫的细胞壁上几乎没有小孔,表面功能化后的 MoS₂ 良好地分散在酚醛树脂中,并与酚醛树脂基质之间形成强的界面粘合,在发泡后填充在很多潜在的气孔中,使得酚醛泡沫的整体性特别好,间接使得改性后酚醛泡沫的拉伸性能、冲击性能和极限氧指数等明显提高。

2.6 酚醛泡沫性能分析

表 2 为酚醛泡沫改性前后性能数据。

从表 2 中可以看出,改性后酚醛泡沫的拉伸强度、抗冲击强度和氧指数明显增大,而导热系数相应减小。这是因为普通的酚醛泡沫在膜表面含有许多大小不一的气孔,泡沫壁间接触空隙大,泡沫在受到外力时容易断裂,点燃时易燃烧,大量泡孔的存在也使得其更容易传热,与文献研究结果相同。

使用表面功能化 MoS₂ 合成的酚醛树脂发泡所得到的酚醛泡沫与普通酚醛泡沫相比,泡沫的完整性更好,无明显泡孔,泡沫细胞壁间的连接更紧密,使得酚醛泡沫可以抵抗更大的外力,也使其阻燃性相应提高,而且泡沫的完整性不利于其本身传热,使得泡沫导热系数减小。

表 2 酚醛泡沫改性前后性能分析

Tab.2 Performance analysis before and after phenolic foam modification

酚醛泡沫	拉伸强度/kPa	抗冲击强度/(kJ·m ⁻²)	导热系数/(W·(m·K) ⁻¹)	氧指数/%
改性前	80	0.105	0.034 7	35.1
改性后	106	0.162	0.030 6	42.6

3 结论

1) KH550 能够成功地对 MoS₂ 粉体进行表面功能化,以化学键合作用为主附着于 MoS₂ 粉体表面,表面功能化后的 MoS₂ 可以更好地分散在有机相中。

2) 采用红外光谱、扫描电镜等方法对表面功能化前后的 MoS₂ 进行表征,可以得出表面功能化后的 MoS₂ 的表面被 KH550 成功包覆,而内部结构并未发生改变。

3) KH550 表面功能化的 MoS₂ 在合成中的酚醛

树脂中分散性良好,能与树脂基体有效地结合,在发泡后发现其可以有效地弥补泡沫本身存在的泡孔问题,使得到的酚醛泡沫具有更好的完整性,从而改性后酚醛泡沫比普通酚醛泡沫具有更加优异的性能。

参考文献(References):

- [1]刘海峰,曾晖,杨智,等. 二硫化钼粉体表面改性研究及其应用[J]. 润滑油,2015,30(2): 26-30.
- [2]ZHOU K, LIU J, WEN P, et al. A noncovalent functionalization approach to improve the dispersibility and properties of polymer/MoS₂ composites[J]. Applied Surface Science, 2014, 316: 237-244.
- [3]QI F, LI P, CHEN Y, et al. Effect of hydrogen on the growth of

- MoS₂ thin layers by thermal decomposition method [J]. Vacuum, 2015, 119: 204–208.
- [4] 线芳, 李巧玲, 陈贝, 等. 纳米花球 MoS₂ 的制备及其对环氧树脂摩擦性能的影响[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 443–447.
- [5] WANG X, KALALI E N, WANG D Y. An in situ polymerization approach for functionalized MoS₂/nylon-6 nanocomposites with enhanced mechanical properties and thermal stability [J]. J Mater Chem A, 2015, 3(47): 24112–24120.
- [6] 庄晓伟, 张伟, 王基, 等. 低温发泡制备酚醛泡沫材料及其表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38(增刊1): 144–148.
- [7] 王立艳, 盖广清. 酚醛泡沫保温材料的制备及性能研究[J]. 吉林建筑大学学报, 2012, 29(1): 47–48.
- [8] BELEN D S, MARIA V A, MERCEDES O, et al. Mechanical, thermal and morphological characterization of cellulose fiber-reinforced phenolic foams[J]. Compos Part B, 2015, 75: 367–372.
- [9] GAO L, TANG Q, CHEN Y, et al. Investigation of novel lightweight phenolic foam-based composites reinforced with flax fiber mats[J]. Polymer Composites, 2016, 39(6): 1–9.
- [10] SONG S A, YONG S C, KIM S S. The mechanical and thermal characteristics of phenolic foams reinforced with carbon nanoparticles[J]. Composites Science & Technology, 2014, 103: 85–93.
- [11] 宣丹丹. 功能化纳米二硫化钼的制备及在复合材料中的应用[D]. 合肥: 安徽大学, 2017.
- [12] 梁霄, 陈鹏鹏, 周艺峰, 等. 功能化二硫化钼/聚酰胺复合材料的制备及性能研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2017, 41(2): 84–91.
- [13] 董婉玉, 李刘阳, 李文革. 石墨烯/二硫化钼纳米复合材料的研究进展及应用[J]. 当代化工, 2018, 47(11): 2384–2387.
- [14] 郭璐瑶. 纳米二氧化钛分散及其表面改性研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [15] WANG Z, LIU Y, LV H, et al. Enhancement of interface performance between shape memory alloy fiber and polymer matrix using silane coupling agent KH550 and Al₂O₃ nanoparticles[J]. Polymer Composites, 2017, 39(9): 3040–3047.